

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-237565

(43)Date of publication of application : 09.09.1997

(51)Int.Cl.

H01J 1/30

(21)Application number : 08-039891

(71)Applicant : HOYA CORP

(22)Date of filing : 27.02.1996

(72)Inventor : NAGASAWA HIROYUKI
MITSUI HIDEAKI

(54) EMITTER FOR FIELD ELECTRON EMITTING ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a field electron emitting element having a high-stability, high-efficiency electron emission characteristic by using a material added with a prescribed element dominating the conductive pattern of silicon carbide to silicon carbide as an emitter. SOLUTION: When one of group III elements such as B, Al, Ga, In and group V elements such as N, P, As, Sb, Si is added as an impurity to silicon carbide, the diffusion coefficient is extremely lowered, the stability as a field electron emitting element is improved, and the voltage required for electron emission can be lowered. The homogeneity of the work function based on the difference in crystal polymorphism by plane direction can be improved, the energy level of the added impurity is located in the conduction band of silicon carbide, and the current density emitted from an emitter is not affected by heat and light from the outside. The silicon carbide is manufactured by the vapor phase epitaxy method, and the impurity is added by thermal diffusion, ion implantation, or neutron beam radiation preferably at the additive concentration of 5-100ppm.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.04.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 16.07.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

Reference 5

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-237565

(43) 公開日 平成9年(1997)9月9日

(51) Int.Cl. ⁴	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 J 1/30			H 0 1 J 1/30	A

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平8-39891

(22) 出願日 平成8年(1996)2月27日

(71) 出願人 000113263

ホーヤ株式会社

東京都新宿区中落合2丁目7番5号

(72) 発明者 長澤 弘幸

東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内

(72) 発明者 三ッ井 美明

東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内

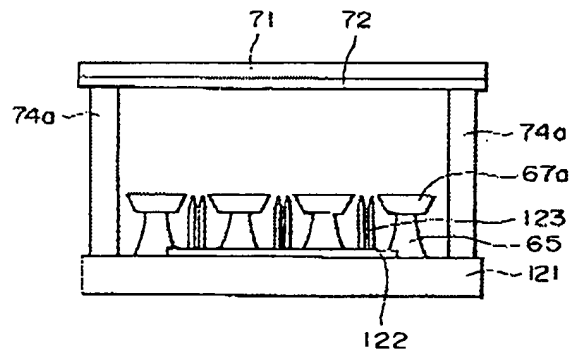
(74) 代理人 弁理士 中村 静男 (外2名)

(54) 【発明の名称】 電界電子放出素子用エミッタ

(57) 【要約】

【課題】 先鋭化加工の難しい炭化珪素をエミッタ材として用いて、高い電流密度に対してエミッタの形状変化が起こりにくく、電界電子放出素子としての安定性が著しく高く、電子放出に要する電圧を低くすることができ、さらに結晶多形や面方位の違いに基づく仕事関数の不均一性を制御することが可能であり、エミッタから放出される電流密度が外部からの熱や光の影響を受けない電界電子放出素子用エミッタを提供する。

【解決手段】 炭化珪素に該炭化珪素の伝導型を支配する元素が添加された材料からなることを特徴とする電界電子放出素子用エミッタ、それを有する電界電子放出素子。



(6)

特開平9-237565

9

き炭化珪素に70ppmのN(窒素)を添加した。

【0050】次に、表6の条件でのCVD法により、炭化珪素膜の上から絶縁性基板までの露出部分を厚さ1μmの窒化珪素膜(46)で覆い、さらにその上に厚さ2μmのレジスト膜(47)を塗布した(図4(d))。

【0051】次に、リソグラフィにより、マスクを通して露光、次いで現像して円形の開口部状のレジストパターンを形成し、これをマスクとしてRIEにより、窒化珪素膜(46)および炭化珪素膜(45)をエッチングした(図5(e))。

【0052】次いで、これをプラズマエッチング(ダウンフローエッチング)することにより、エミッタとなるべき炭化珪素(45)を緩やかな円錐状とし、レジストを除去した(図5(f))。

【0053】残った窒化珪素膜をマスクとして、熱酸化を行い、エミッタとなるべき炭化珪素(45)の先端の先鋭化加工を行い(図5(g))、HF溶液による酸化珪素エッチングによりエミッタの外周に形成された二酸化珪素(49)を除去すると同時に窒化珪素膜(46)を除去し、炭化珪素からなるエミッタ(45a)が形成された(図5(h))。エミッタ(45a)を形成する炭化珪素は立方晶または六方晶であった。

【0054】(2)ゲート電極の形成

上記(1)で形成されたエミッタの上から絶縁性基板(41)上までをレジストで覆い、リソグラフィにより、マスクを通して露光、現像して、エミッタ(45a)のみを覆う形でレジスト(61)を残し(図6(a))、その上からスパッタ法により二酸化珪素膜で被覆した。二酸化珪素を現像液で現像し、エミッタ(45a)を覆っていたレジストおよびレジスト上の酸化珪素を除去し、露出したエミッタ(45a)の間にゲート電極の支柱(スペーサー)(62)となるべき酸化珪素が残った(図6(b))。スペーサー(62)の高さは、2~3μmであった。

【0055】次いで、これらのエミッタ(45a)およびスペーサー(62)の上から、厚さ3μmのレジストを塗布し、リソグラフィにより、マスクを通して露光、現像し、エミッタ(45a)を覆う形でレジスト(63)を残した(図6(c))。エミッタ(45a)を覆っているレジストを溶解し、エミッタ(45a)とスペーサー(62)の間をレジスト(63)で埋め(図6(c))、その上に、スパッタ法により、タングステン膜(64)を1μmの厚さに形成した。現像液で現像することにより、ゲート電極となるべきスペーサー上のタングステン(64a)を残して、他の部分のタングステンとエミッタとスペーサーの間を埋めていたレジスト(63)を同時に除去し、ゲート電極(64a)を形成した(図6(e))。

【0056】(3)アノード電極の形成

厚さ1mmの石英製アノード基板(71)に、ITOス

10

バック法により、厚さ0.5μmのITO膜(72)を形成した(図7(a))。

【0057】ITO(72)膜上に厚さ14μmのレジスト(73)を塗布し、リソグラフィにより、円形の開口部がそれぞれ前後左右に10~10000μmの間隔で形成されているマスクを通して露光、現像し、マスクの開口部に対応する位置で、レジストに直径10μmの開口部(73a)を形成し、各開口部でITO(72)膜を一部露出させた(図7(b))。

【0058】次いで、レジスト(73)の上を、スパッタ法により二酸化珪素(74)で被覆し(図7(c))、二酸化珪素(74)をレジスト(73)の高さまで研磨することにより削り取った(図7(d))。レジスト(73)を除去して、厚さ10μmの絶縁性スペーサーとなるべき高さ14μmの二酸化珪素の支柱(74a)が残し、アノードが形成された。

【0059】(4)エミッタとアノードの接合

上記(3)で作製されたアノードの絶縁性スペーサーである二酸化珪素支柱(74a)を、エミッタ側の絶縁性基板(41)と熱接合することにより、エミッタ(45a)とアノードを接合し、縦型の電界電子放出素子を得た。図8に、得られた電界電子放出素子の断面図を示す。

【0060】実施例1の電界電子放出素子用エミッタでは、電界集中する尖鋭部(エミッタ)は、耐熱性に優れた単一の炭化珪素で形成されているため、高い電流密度にともなうジュール熱に対して十分な耐熱性と安定性が確保されることは明らかである。また、炭化珪素からなるエミッタ表面は、酸化やエッチングに対する十分な抵抗性および十分な機械的強度を有しているため、放出電流の長期的安定性が向上する。

【0061】エミッタを構成する炭化珪素には70ppmのN(ドーパント不純物)が添加されているため、炭化珪素は縮退し、エミッタ表面の電子親和力は3eV以下となり、ゲート電極に印加する電圧が数10~100V程度まで低減される。

【0062】実施例1では、70ppmの不純物が添加されており、炭化珪素の伝導帯に不純物準位が位置するため、不純物-バンド間での電子励起過程が抑制され、エミッタからの放出電流は、熱や光、結晶方位、そして結晶多形に対して変化しなくなる。さらに、シリコンの禁制帯幅(1.12eV)よりも炭化珪素の禁制帯幅(2.2~2.8eV)が著しく広いため、500℃以上の高温においても安定に動作する電界電子放出素子である。

【0063】(実施例2)図9~11は、本実施例の構形の電界電子放出素子の製造工程を示す図である。厚さ1mmの石英基板(絶縁性基板)(91)上に、実施例1と同様に1μmのSi層(92)を貼り付けて、表2と同様の条件によるCVD法により、厚さ1μmの炭化

50

(7)

特開平9-237565

11

12

珪素膜(93)を形成した(図9(a))。この炭化珪素膜(93)の形成時に、ドーピングガスとして0.5 sccmの NH_3 を用いることにより、不純物として、70 ppmのN(窒素)を添加した。

【0064】炭化珪素膜(93)の上に、厚さ3 μm のレジスト膜を塗布し、リソグラフィーにより、くさび形のマスクを通して露光、現像して、くさび形のレジスト(94)を残した(図9(b))。

【0065】次いで、このくさび形のレジスト(94)をマスクとして、表7の条件によるR I Eによりマスクされていない部分のSi層(92)と炭化珪素層(93)を除去し、石英基板面(91a)を露出させた(図9(c))。

【0066】次いで、絶縁性基板(91)である石英の露出面(91a)を、レジスト(94)をマスクとして、5%HF(フッ化水素)溶液によってエッチングし、約1 μm の深さで除去し、新たな石英基板面(91b)を露出させた(図9(d))。

【0067】次いで、スパッタ法により、厚さ1 μm のタングステン(95aおよび95b)を堆積させた(図10(e))。後、レジストの現像液で現像することにより、炭化珪素膜(93)上のレジスト(94)とその上のタングステン膜(95b)を除去した(図10(f))。

【0068】次に、ゲート電極となるべき石英基板(91b)上のタングステン膜(95a)とエミッタとなるべき炭化珪素(93)をマスクとして、その間の石英をエッチングにより削り、溝(隙間)(91b)を形成した。この溝を介してエミッタ(93)とゲート電極(95a)が配置された構型の電界電子放出素子が形成された(図11)。

【0069】実施例2の電界電子放出素子用エミッタでは、電界集中する尖鋭部(エミッタ)は、耐熱性に優れた単一の炭化珪素で形成されているため、高い電流密度にともなうジュール熱に対して十分な耐熱性と安定性が確保されることは明らかである。また、炭化珪素からなるエミッタ表面は、酸化やエッチングに対する十分な抵抗性および十分な機械的な強度を有しているため、放出電流の長期的安定性が向上する。

【0070】エミッタを構成する炭化珪素には70 ppmのN(ドナー不純物)が添加されているため、炭化珪素は縮退し、表面の電子親和力は3 eV以下となり、ゲート電極に印加する電圧が数10~100 V程度まで低減される。

【0071】実施例2のエミッタでは、70 ppmの不純物が添加されており、炭化珪素の伝導帯に不純物準位が位置するため、不純物-バンド間での電子励起過程が抑制され、エミッタからの放出電流は、熱や光、結晶方位、そして結晶多形に対して変化しなくなる。さらに、シリコンの禁制帯幅(1.12 eV)よりも炭化珪素の

禁制帯幅(2.2~2.8 eV)が著しく広いため、500℃以上の高温においても安定に動作する電界電子放出素子である。

【0072】(実施例3)図12および13は、実施例3(エミッタが炭化珪素ウィスカーからなる)の縦形の電界電子放出素子の製造方法を示す図である。

【0073】(1)炭化珪素ウィスカーからなるエミッタの形成

上記実施例1と同様に、石英基板(絶縁性基板)(121)上に、厚さ1 μm のシリコン(Si)膜(導電性膜)(122)を形成した。導電性膜(122)には、B(硼素) $3 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ を添加した単結晶シリコンを用いた。導電性膜(122)の抵抗率は0.003 $\Omega \cdot \text{cm}$ であった。単結晶シリコンの面方位は(111)であった。

【0074】導電性膜(122)の上に、下記表1の条件によるCVD法により、高さ3 μm の炭化珪素の単結晶ウィスカー(123)を気相成長させた(図12(a))。炭化珪素ウィスカー(123)は立方晶であり、炭化珪素ウィスカー形成時に、ドーピングガスとして0.5 sccmの NH_3 を用い、不純物として、70 ppmのN(窒素)を添加した。炭化珪素ウィスカー(123)の結晶方位は基板(121)の垂直方向に対して<111>方向であり、(100)面ファセットの出現により、先端の先鋭化がもたらされた。

【0075】次いで、炭化珪素ウィスカー(123)の上にレジスト(124)を塗布し(図12(b))、リソグラフィーにより、マスクを通して露光、現像して、約3 μm 間隔でレジストを除去し(図12(c))、残ったレジストをマスク(124a)として、R I Eにより、マスクされていない部分の炭化珪素ウィスカーを除去し(図12(d))、次いでレジスト(124a)を除去し、レジストによってマスクされていた炭化珪素ウィスカー(123)を露出させた(図12(e))。

【0076】以降は、実施例1と同様にしてゲート電極を形成し、別にアノードを作製し、これらを接合して、炭化珪素ウィスカーからなるエミッタを有する縦形の電界電子放出素子を製造した(図13)。

【0077】ゲート電極(67a)として、厚さ1 μm のタングステン(W)を用い、このタングステンゲート電極(67a)は、高さ2~3 μm の酸化珪素からなるスペーサー(65)上に保持されている。さらに、電気的に結合されたエミッタアレイの境界部分に相当するゲート電極上には絶縁性スペーサー(74a)が置かれ、アノード(71)を保持している。

【0078】本実施例の電界電子放出素子用エミッタは、上記実施例1および2と同様の性能を有しており、さらに、本実施例の電界電子放出素子用エミッタは単結晶のウィスカーから形成されているため、面方位と結晶多形がそろい、大面積にわたり、放出電流の均一性が向

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.